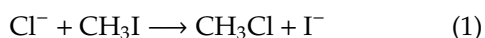


Im Brennpunkt: Atome im Karussell

Detaillierte Untersuchungen der S_N2-Reaktion von Cl⁻ mit CH₃I zeigen einen neuen elementaren Reaktionskanal auf [1].

Obwohl chemische Reaktionen von immenser technischer und biologischer Bedeutung sind und – häufig empirisch – eine große Kontrolle über die verschiedenen Herstellungsverfahren vorhanden ist, sind die mikroskopischen, quantenmechanischen Details dieser Abläufe häufig nicht gut verstanden. Daher ist es wünschenswert, fortgeschrittene experimentelle Untersuchungsmethoden und theoretische Modelle zu entwickeln, die zu einem detaillierten Verständnis führen. Die Relevanz solcher Fortschritte wird nicht zuletzt durch die Verleihung des Nobelpreises für Chemie 2007 an Gerhard Ertl für seine Untersuchung chemischer Reaktionen auf Festkörperoberflächen bestätigt. Ein wichtiger Aspekt dieser honorierten Untersuchungen war es, immer wieder die neuesten technischen Möglichkeiten auszuschöpfen, um immer tiefer gehende Kenntnisse über einfache Reaktionen zu erhalten.

Eine prototypische Gasphasenreaktion ist die nukleophile Substitutionsreaktion zweiter Ordnung (S_N2). Sie ist eine der vielseitigsten Reaktionen in der Chemie; ein Beispiel ist die Umwandlung von Iodmethan (CH₃I) mit Chloranionen (Cl⁻) zu Chlormethan (CH₃Cl) und Iodanionen (I⁻):



S_N2-Reaktionen sind aufgrund ihrer vielseitigen Anwendbarkeit und ihrer scheinbaren Einfachheit ausführlich untersucht und jedem Chemiker genau bekannt. In dieser Reaktion greift ein elektronenreiches Atom oder Molekül (z. B. Cl⁻), das sogenannte Nukleophil, an einem partiell positiv geladenen Atom (z.B. das Kohlenstoffatom in CH₃I) an. Dabei werden keine chemisch stabilen Zwischenzustände gebildet, sondern Bindungsbruch und -bildung laufen konzertiert ab.

Aufgrund ihrer Vielseitigkeit ist die S_N2-Reaktion von großer praktischer Bedeutung, z. B. als Finkelstein-Reaktion zum Austausch von Halogenen in organischen Molekülen, zur Synthese von Alkoholen aus Halogenkohlenwasserstoffmolekülen oder zur Verlängerung von Kohlenstoffketten beim Aufbau komplexer Moleküle. Sie ist auch von besonderer Bedeutung in Biologie und Medizin: Der karzinogene Effekt von Halogenmethanen (z. B. CH₃I) beruht auf diesem Reaktionsablauf, und die Übertragung einer CH₃-Gruppe in einer S_N2-Reaktion ist ein elementarer Schritt im Aufbau des Neurotransmitters Adrenalin.

„Einfache“ chemische Reaktionen sind zudem ein hochinteressantes quantenmechanisches Mehrteilchenproblem, und ihr Studium ist vergleichbar zur Untersuchung photonen- oder elektroneninduzierter Ionisations- und Fragmentationsdynamiken von Atomen und kleinen Molekülen in Reaktionsmikroskopen [2]. In der Untersuchung elementarer chemischer

Reaktionen ist insbesondere die Kopplung verschiedener Freiheitsgrade wie der Translation, der Rotation sowie inter- und intramolekularen Schwingungen von großer Bedeutung. Genauso sind viele Details des Energieflusses innerhalb der Moleküle und Stoßkomplexe (*intramolecular vibrational energy redistribution* (IVR)) noch detailliert zu untersuchen.

Die Präzision, mit denen solche elementaren Ionen-Molekül-S_N2-Reaktionen jetzt untersucht werden können, wurde von der Gruppe um Roland Wester und Matthias Weidemüller aufgezeigt [1]. In ihrer Arbeit haben die Freiburger Forscher die Reaktion (1) experimentell untersucht und mit Hilfe von Berechnungen der atomistischen Prozesse der Arbeitsgruppe um William Hase erklärt [1]. Sie haben in gekreuzten Molekülstrahlen Cl⁻ mit CH₃I kollidieren lassen und mittels einer geschwindigkeitsauflösenden Abbildungstechnik (*velocity map imaging* [3]) gleichzeitig die Geschwindigkeiten (d. h. die Energie) und die Winkelverteilung der produzierten I⁻ bestimmt.

Für sehr niedrige Stoßenergien (0.4 eV) der Reaktionspartner Cl⁻ und CH₃I beobachten Mikosch *et al.* eine isotrope Geschwindigkeitsverteilung, was in Übereinstimmung mit dem klassischen Mechanismus der Reaktion über einen langlebigen Übergangszustand ist. In diesen Stößen wird ein Großteil der translatorischen Stoßenergie in statistisch verteilte interne Energie der CH₃Cl-Produktmoleküle umgewandelt. Für höhere Stoßenergien (ca. 1 eV) wird der direkte Reaktionspfad dominant, bei dem Cl⁻ das CH₃I-Molekül an der offenen Seite der CH₃-Gruppe angreift und I⁻ den Stoßkomplex – quasi simultan – auf der anderen Seite verlässt. Die kinetische Energie des I⁻ enthält den größten Teil der verfügbare Energie des Systems und wird in einen Kegel um den Cl⁻-Geschwindigkeitsvektor zurückgestreut. Diese schnellen I⁻-Produkte sind in dem großen Hügel in Abbildung 1 zu finden.

Bei noch höheren Kollisionsenergien (1.9 eV) tritt zusätzlich ein weiterer, bisher nicht beobachteter Reaktionskanal auf. Dieser wird auch durch die durchgeführten Berechnungen der Atombewegungen beschrieben und als *Karussellmechanismus* bezeichnet. Bei diesem Mechanismus führt der primäre Stoß zunächst zu einem Übertrag der Translationsenergie auf eine interne Rotation des CH₃I im Stoßkomplex. Die angestoßene CH₃-Gruppe dreht sich einmal vollständig um das Iodatom, und wenn sie zum Cl⁻ zurückkehrt, findet die Substitutionsreaktion statt. Bei diesem Prozess wird ein großer Teil der translatorischen Stoßenergie in interne Energie des Moleküls umgewandelt. Es werden entsprechend langsame I⁻ gebildet, die in Vorwärts- und Rückwärtsstreuung bei niedrigen Geschwindigkeiten, d. h. nahe des Zentrums der Produktverteilung in Abbildung 1, zu erkennen sind. Die zugehörigen Rechnungen zeigen, zu welchen Teilen die aus der Translation auf das Molekül übertragene Energie zu Rotations- und Schwingungsanregung führt und inwiefern die Energieverteilung von der genauen Stoß-

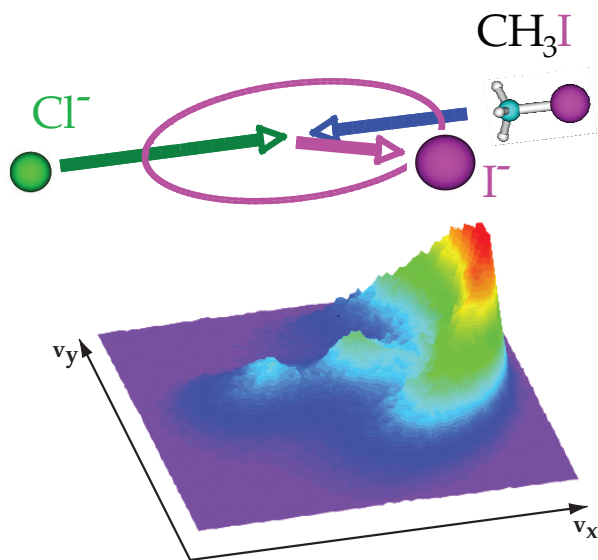


Abbildung 1: Geschwindigkeitsvektoren der Reaktionspartner und Verteilung der produzierten I^- bei 1.9 eV Stoßenergie [1]. Der große Hügel am rechten Rand der Verteilung entspricht direkt zurückgestreuten I^- -Produkten, d. h. I^- -Ionen aus der direkten Reaktion, die mit hoher Geschwindigkeit in die Richtung zurückfliegen, aus der das CH_3I -Edukt kam. Die beiden kleineren Hügel in der Mitte der Verteilung entsprechen sehr viel langsameren I^- -Produkten, die durch den Karussellmechanismus gebildet werden.

geometrie abhängt [1].

Ein nächstes Ziel ist die Untersuchung der Reaktion ausgerichteter CH_3I -Moleküle. Aufgrund der Wechselwirkung der molekularen Polarisierbarkeiten mit dem elektrischen Feld eines Lasers kann die Rotation der Moleküle eingeschränkt und die C-I-Bindungsachse des Moleküls entlang der Polarisationsrichtung des Laserfelds ausgerichtet werden [4]. Die Geschwindigkeit und die Energetik der Reaktion kann dann für verschiedene wohldefinierte Winkel zwischen der Stoßachse und der C-I-Bindungsachse bestimmt werden. Für die hier vorgestellte $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen erwartet man die höchste Reaktionsgeschwindigkeit für Stöße, in denen Cl^- die CH_3 -Gruppe entlang der C-I-Bindungsachse attackiert. Ob diese spezielle Stoßgeometrie für den Ablauf der Reaktion unabdingbar ist und wie die genaue Abhängigkeit des Reaktionsablaufs von der Stoßgeometrie aussieht bleibt abzuwarten.

Ein Fernziel der Untersuchungen ist das detaillierte Verständnis chemischer Reaktionen in Lösungen. Ein nächster Schritt in diese Richtung wäre z. B. die Untersuchung der Reaktion eines $\text{Cl}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Komplexes mit CH_3I . Bei dieser Reaktion wird einerseits die Energetik durch die Komplexbildung deutlich verändert, und die Reaktion wird dadurch langsamer. Andererseits entstehen einige neue Reaktionspfade: z. B. kann das Wassermolekül am Cl-Atom des Produktmoleküls gebunden bleiben, auf das gebildete I^- übertragen werden oder komplett von den Reaktionsprodukten abgespalten werden.

Die vorgestellte detaillierte Untersuchung der $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion ist ein wichtiger Schritt zum mikroskopischen Verständnis chemischer Prozesse und zur Mehrteilchendynamik quantenmechanischer Systeme. Bereits dieses erste Experiment zeigt unerwartete Aspekte der Reaktion. Man darf gespannt sein, welche Erkenntnisse weitere Untersuchungen mit erhöhter Kontrolle der Reaktionspartner bzw. an anderen Reaktionssystemen hervorbringen werden.

Jochen Küpper

Fritz-Haber-Institut der MPG, Faradayweg 4-6, D-14195 Berlin

Email: jochen@fhi-berlin.mpg.de

Literatur

- [1] J. Mikosch, S. Trippel, C. Eichhorn, R. Otto, U. Lourderaj, J. X. Zhang, W. L. Hase, M. Weidemüller, and R. Wester, *Science* **319**, 183 (2008), DOI: [10.1126/science.1150238](https://doi.org/10.1126/science.1150238).
- [2] J. Ullrich, R. Moshhammer, A. Dorn, R. Dörner, L. P. H. Schmidt, and H. Schmidt-Böcking, *Rep. Prog. Phys.* **66**, 1463 (2003), DOI: [10.1088/0034-4885/66/9/203](https://doi.org/10.1088/0034-4885/66/9/203).
- [3] A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 3477 (1997), DOI: [10.1063/1.1148310](https://doi.org/10.1063/1.1148310).
- [4] H. Stapelfeldt and T. Seideman, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 543 (2003), DOI: [10.1103/RevModPhys.75.543](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.75.543).